

Г. П. Федосеева, Н. И. Завадовская

О РАСПРОСТРАНЕНИИ, ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ РОЛИ И БИОСИНТЕЗЕ САХАРОСПИРТОВ У ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ (литературная справка)

С помощью радиоактивного углерода давно было установлено, что сахароспирты являются продуктами фотосинтеза у высших растений. Но до сих пор еще не изучены многие вопросы, касающиеся биосинтеза этих соединений и той роли, которую они играют в жизнедеятельности растений. Особенно мало таких работ у нас в стране.

Авторами статьи выполнены экспериментальные исследования, имеющие целью установить, являются ли у некоторых высших растений светозависимыми конечные реакции биосинтеза маннитола и как влияет на его фотосинтетическое образование возраст листа и растения. Результаты этих исследований будут обсуждены в следующей статье.

В настоящей статье приводится литературная справка о распространении, физиологической роли и биосинтезе сахароспиртов у высших растений.

Давно было установлено, что нециклические сахароспирты широко распространены в растительном мире. С. Баркер (1960) приводит сводку, показывающую, что полиспирты обнаруживаются в растениях из различных семейств. Их содержат как низшие растения (грибы, водоросли, лишайники), так и высшие. Из высших растений выделено 14 сахароспиртов — эритрол, d- и l-трайтит, d- и l-арабит, рибит, ксилит, сорбит, маннит, дульцит, аллит, сорбит, полигаликт, стирацит (по данным обзорной статьи Lewis, Smith, 1967). Зейбольд (Seybold, 1968) в своей диссертации на основании обобщения работ других авторов приводит обширный список видов растений, содержащих сахароспирты. В этот список включено около 130 видов из различных семейств. У покрытосеменных растений самым распространенным сахароспиртом является маннитол. Он найден у растений примерно 50 семейств и особенно характерен для масличных (ясень, жасмина, никтантеса, маслины, сирени). Для семейства розоцветных наиболее типичным

полиспиртом является сорбитол, для семейства бересклетовых — дульцитол.

Содержание сахароспиртов в листьях может достигать больших количеств. По данным Зейбольда, на долю сахароспиртов в процентах на сухой вес листьев приходится у ясеня — 4,4%, у яблони — 7,8%, у бересклета — 16,2%. По содержанию сахароспиртов могут превосходить все сахара, а также крахмал.

Маннитол был впервые выделен из сока ясеня белого. Затем было найдено, что он присутствует во всех вегетативных органах растений. По данным Азаль (Asal, 1932), маннитол содержится в зеленых листьях, корнях, коре, плодах, семенах и соке древесных растений.

За последние годы накоплен большой материал однодневных, суточных и сезонных колебаний содержания сахароспиртов в различных органах растений. Азаль (1932) у вечнозеленого кустарника *Cardenia jasminoides* обнаружил отсутствие в летний период маннитола в листьях. Его появление отмечено в начале октября. В феврале в листьях содержание маннитола достигало наибольшего значения, уменьшаясь до полного исчезновения в мае. У двухлетнего растения капусты максимальное содержание маннитола в январе — феврале, к маю его количество сильно уменьшается. У листопадного растения *Punica granatum* маннитол появляется в листьях весной, к осени его содержание постоянно уменьшается и перед листопадом он совершенно исчезает из листьев, но зато обнаруживается в коре и древесине. В то же время Веттер и Тейпер (Whetter, Taper, 1963) нашли прогрессивное накопление сорбитола в листьях яблони по мере их старения. По их данным, 19 октября перед листопадом в листьях яблони содержалось сорбитола еще около 33 мг/г сухого веса.

Трип, Кротков и Нельсон (Trip, Krotkov, Nelson, 1963) также в октябре обнаружили довольно большие количества маннитола в листьях сирени. Приведенные данные свидетельствуют о том, что характер годовых колебаний содержания сахароспиртов в вегетативных органах зависит от видовой специфики растений.

Годовые вариации содержания сахароспиртов сопровождаются периодическими колебаниями содержания различных форм углеводов — моносахаров, сахарозы, олигосахаров и крахмала.

Азаль (1932) установил, что у растений, содержащих маннитол, годовые колебания крахмала противоположны маннитолау: максимальное содержание крахмала отмечается летом, минимальное — зимой. Нередуцированные же сахара ведут себя аналогично маннитолау. Подобные данные получил Зейбольд (1968). Он нашел, что зимой максимальному содержанию сахароспиртов в коре ясеня и яблони соответствует минимальное количество крахмала. Летом наблюдается обратное. У бересклета в зимнее время отмечается накопление значительных количеств фосфорилированных сахароспиртов, вероятно, дульцито-1-фосфата.

Результаты о суточных колебаниях сахароспиртов приведены

в работе Кэлвина и Тейпера (Calvin, Taper, 1971). Авторами показано, что в листьях яблони ночное уменьшение содержания сорбитола сменяется сильным дневным увеличением. По мнению авторов, сорбитол является главным фотосинтетическим углеводом, концентрация которого сильно зависит от освещения. В то же время в более ранней работе Андерсена, Эндрюса и Най (Anderson, Andrews, Nough, 1961) не обнаружено зависимости общего содержания сорбитола от фотосинтетической активности листьев сливы. Это наглядно иллюстрируют следующие данные по содержанию сорбитола в разные часы суток (мг/г спирторастворимого остатка): 13—106, 17—112, 20—111, 24—112, 3—110, 5—105, 9—109.

Азаль (1932) также высказал мнение, что едва ли маннитол может рассматриваться как продукт ассимиляции у *Cardenia jasminoides*. Зейбольд (1968) отмечает суточные изменения содержания полиспиртов в листьях. Одновременно с этим автор подчеркивает незначительность этих колебаний по сравнению с абсолютным содержанием сахароспиртов.

Неоднородность приведенных данных по суточному колебанию сахароспиртов может быть отнесена за счет видовой специфики растений.

В обзорной статье Льюиса и Смита (Lewis, Smith, 1967) также указывается на несовпадение данных по суточным вариациям полиспиртов у разных объектов.

Те результаты, которые показывают суточную и годовую периодичность в содержании сахароспиртов, свидетельствуют о лабильности этих соединений. Она вызвана, по-видимому, участием полиспиртов в разных звеньях метаболизма растений. Нижеприведенные литературные данные иллюстрируют это.

Прежде всего имеются данные об использовании маннитола в дыхании. Трип с сотрудниками (1964) изучали этот вопрос на 26 видах растений, принадлежащих к 17 семействам. Они показали, что у растений, содержащих маннитол (ясень, сирень), он является дыхательным субстратом и уровень его использования в дыхании был сравним с глюкозой и фруктозой.

У растений, не синтезирующих маннитол и относящихся к одному и тому же семейству, реакция по отношению к маннитолу была разной. Так, пшеница и кукуруза не использовали маннитол как дыхательный субстрат. Овес, хотя и слабо, но использовал.

Франкова и Колек (Frankova, Kolek, 1967) инфильтруя в листья гороха и кукурузы маннитол, обнаружили, что такие листья по сравнению с инфильтрованными водой поглощают больше кислорода, а по сравнению с глюкозой — меньше. Эти данные косвенно свидетельствуют об использовании маннитола как дыхательного субстрата.

Окисление сорбитола до глюкозы и затем до глюкуроновой кислоты в ветках сливы показано в работе Anderson, Andrews, Nough (1962).

Кэлвин и Тейпер (1971) считают, что сорбитол в плодах рас-

тений семейства Rosaceae выполняет функцию промежуточного метаболита в дыхании.

В статье Льюиса и Смита (1967) также приводятся аналогичные данные. При этом указывается на то, что, например в листьях сливы, несмотря на быстрое включение C^{14} в сорбитол, его использование в дыхании замедленно. Бидвел и Гош (Bidwell, Ghosh, 1962) не склонны считать маннитол непосредственным субстратом дыхания у водоросли *Fucus vesiculosus*. По их мнению, он является скорее запасным, чем активным метаболитом. Напротив, с точки зрения Азаль (1937) и Хачинсона, Тейпера и Тауерса (Hutchinson, Taper, and Towers, 1959), маннитол и сорбитол относятся к активным метаболитам, принимающим участие в углеводном обмене. Asal (1937), проводя опыты с *Gardenia jasminoides*, обнаружил, что если поместить ветви на раствор маннитола, то он накапливается в листьях, но одновременно с этим отчетливо наблюдается уменьшение количества нередуцированных сахаров при увеличении содержания крахмала и редуцированных сахаров.

На высокую биохимическую активность маннитола, сравнимую с таковой у тексоз, указывают Кэлвин и Тейпер (1971).

Как свидетельствуют литературные данные, первый этап диссимилиации маннитола сопровождается образованием фруктозы и идет через фосфорилированные промежуточные продукты.

Получены экспериментальные данные о том, что сахароспирты являются единственными углеводами дополнительно к сахарозе и олигосахарам, которые могут перемещаться по флоэме у высших растений (Zimmermann, 1957; Trip, Nelson, Krotkov, 1965).

Трип, Нельсон и Кротков (1965) на проростках ясеня и на неотделенных листьях ясеня и сирени обнаружили, что транспортируются нередуцированные сахара — сахароза, раффиноза, стахиоза, вербаскоза и маннитол. Эти данные получены в опытах по фотосинтетическому поглощению $C^{14}O_2$ и по нанесению меченых соединений на листья.

Зейбольд (1968) констатирует, что у бересклета дульцит не является транспортным продуктом. В пользу этого говорит обнаружение в коре растения дульцито-1-монофосфата, который, по мнению автора, является первым промежуточным продуктом при превращении дульцитола в другие резервные вещества.

Установлено, что сахароспирты выступают регуляторами осмотического давления клеточного сока. Так, Азаль (1937) обнаружил прямую зависимость между содержанием маннитола в листьях и осмотическим давлением у *Gardenia jasminoides*. Увеличение концентрации маннитола зимой и обусловленное этим высокое осмотическое давление рассматривается как средство защиты от повреждения холодом. В то же время на некоторых видах древесных растений не найдено корреляции между морозоустойчивостью и содержанием сахароспиртов (Льюис, Смит, 1967). Кэлвин и Тейпер (1971) связывают с присутствием сорбитола заболевание плодов и морозоустойчивость растений.

В некоторых работах имеются указания на то, что полиспирты являются запасными веществами (Азаль, 1937; Зейбольд, 1968; Tareg, Liu, 1969). По сравнению с сахарами полиспирты являются более восстановленными и поэтому в энергетическом отношении более выгодной для растения формой запасных веществ.

Доказательством того, что сахароспирты представляют запасную форму веществ, служат данные об их использовании в период голодания растений и об их образовании из соответствующих сахаров. Так, Зейбольд (1968) установил, что при продолжительном затенении растений уменьшается содержание сахароспиртов в листьях, коре и подземных органах. Это уменьшение происходит быстрее по сравнению с крахмалом. Условия запасаания сахароспиртов определены Азалем (1937) и Зейбольдом (1968). Как показал Азаль, накоплению маннитола в листьях *Gardenia jasminoides* в летние месяцы способствуют или пониженные температуры или же экзогенное добавление сахаров путем поглощения ветвями или листьями. При положительных температурах, создаваемых экспериментально зимой, содержание запасенного в листьях маннитола уменьшается. По данным Зейбольда (1968), повышение температуры зимой приводит к уменьшению гекситов в коре деревьев. Действие же низкой температуры в сентябре не влияет на содержание маннитола, но уменьшает таковое у сорбитола и дульцитола.

Как показано в литературе (Льюис, Смит, 1967), полиспирты обнаруживаются в растениях как в свободном, так и в связанном состоянии. Но на их долю в полимерном комплексе может приходиться не более 2%. Неспособность растений синтезировать полиспиртовые нерастворимые комплексы может быть одной из причин, объясняющих присутствие в тканях растений в больших концентрациях сахароспиртов.

Не исключено, что синтез сахароспиртов в растениях является механизмом, удобным для удаления из хлоропластов избытка восстановителя. Это аналогично фотодыханию, которое, по мнению Леча (Lötsch, 1970), можно рассматривать как процесс реокисления избыточных количеств восстановителя кислородом воздуха.

Согласно литературным сводкам (Льюис, Смит, 1967; Зейбольд, 1968), сахароспирты могут выполнять функцию коферментной регуляции и являться поэтому метаболическим звеном, которое поддерживает на определенном уровне отношение восстановленного НАДФ-Н₂ к окисленному НАДФ. В том случае, когда ослаблено дыхание, роль полиспиртов сводится к тому, чтобы дать клетке больше возможностей для восстановления коэнзимов НАД и НАДФ или для обратного их окисления.

Предполагается, что сахароспирты могут оказывать защитное действие на белки. Вероятно, этим можно объяснить лучшую устойчивость митохондрий, помещенных в раствор маннитола. По нашему мнению, синтез больших количеств полиспиртов можно, очевидно, рассматривать и как неспецифическую реакцию в

ответ на воздействие экстремальных факторов. Основой для такого высказывания послужили наблюдения Зейбольда (1968) об увеличении содержания маннитола (иногда двукратного) при уменьшении влажности почвы до 25% и при подвядании изолированных листьев. Много данных о неспецифическом характере фотосинтеза в разных экстремальных условиях было получено И. А. Тарчевским (1971). По современным представлениям в их основе лежит изменение соотношения в клетке АТФ и НАДФ-Н₂ в сторону увеличения восстановителя, что приводит, по терминологии Тарчевского, к «аланинному» и другим эффектам.

Как видно из приведенной литературной справки, полиспиртам приписывается разнообразная физиологическая роль в жизнедеятельности растений с разным уровнем организации.

Анализ литературных данных дает возможность с уверенностью сказать, что этот вопрос изучен не полно. Правда, по биосинтезу сахароспиртов у низших растений сведения более определены, чем у высших.

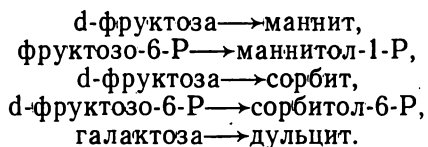
Было показано, что при биосинтезе сахароспиртов используются сахара. Так, Азаль (1937) обнаружил, что если ветви вечнозеленого кустарника *Gerdenia jasminoides* поместить на растворы сахарозы и фруктозы, то в листьях образуется маннитол, тогда как при обычных условиях в летнее время он не образуется. Аналогичные результаты получены Андерсеном с сотрудниками (1962). Они обнаружили, что после 5-часового поглощения ветками сливы 1-С¹⁴- и 6-С¹⁴-глюкозы 40% С¹⁴ накапливается в сорбитоле. Эти авторы не исключают путь синтеза сорбитола за счет глюкуроновой кислоты, которая подвергается декарбоксилированию и часть выделяющейся С¹⁴О₂ реассимилируется при фотосинтезе. В результате этого метка появляется в сорбитоле.

Веттер и Тейпер (1963) нашли С¹⁴ в сорбитоле, выделенном из дисков яблони, подкормленных глюкозой С¹⁴.

М. Г. Нифонтова (1968), детально изучавшая эколого-физиологические и биохимические аспекты фотосинтеза у лишайников, также пришла к выводу, что биосинтез маннитола осуществляется за счет использования сахаров. Инфильтрация в слоевища лишайников меченой сахарозы и глюкозы сопровождалась включением метки в маннитол. Аналогичные результаты получены ею и на некоторых высших растениях.

Установлено, что завершающей реакцией биосинтеза сахароспиртов является восстановление сахаров (глюкозы, фруктозы, сахарозы) или же их фосфорных эфиров. Это подтверждено экспериментами Андерсена с сотрудниками (1962), показавшими, что синтез сорбитола в листьях сливы идет путем прямого восстановления глюкозы. Аналогичные данные приведены в работе Кэлвина и Тейпера (1971). Джоунс (Jones, 1962) предполагает, что в древесных растениях маннитол появляется в результате восстановления маннозы. Сама же гексоза образуется из фруктозо-6-фосфата путем изомеризации. По литературным сведениям (Льюис, Смит,

1967), превращение сахара \rightleftharpoons сахароспирты в растениях происходит довольно часто. Зейбольд (1968) приводит схему превращений:



Необходимо отметить, что биосинтез сахароспиртов наиболее изучен у микроорганизмов. Выделены и очищены ферменты, катализирующие реакции, определены условия, при которых достигается максимальная активность ферментов (Wolff, Kaplan, 1956; Liss et al., 1962; Magg, Markus, 1962).

Что касается высших растений, то эти вопросы освещены мало. В частности, нет четкого представления о том, какова природа восстановителя, участвующего в редукции гексоз до уровня сахароспиртов. Для низших же растений (например, лишайников) установлено использование редуцентов дыхательного происхождения. По современным представлениям (Komija Takaja, Shibata, Shoji, 1971), у лишайников в водорослевом компоненте осуществляется биосинтез сахаров, восстановление которых до сахароспиртов заканчивается в грибном компоненте (микобионте) в присутствии НАД-Н₂ дыхания.

ЛИТЕРАТУРА

- Баркер С., 1960. Ациклические сахароспирты.— В сб.: Биохим. методы анализа растений. М.
- Нифонтова М. Г., 1968. Фотосинтез лишайников (эколого-физиологические и биохимические аспекты). Канд. дис. Свердловск.
- Тарчевский И. А., 1971. Основы фотосинтеза. Казань.
- Anderson J. D., Andrews P., Nough L., 1961, The Biosynthesis and Metabolism of Polyols. Sorbitol (d-glucitol) of plum leaves.— "Biochem. J." 81, N 1, 149—154.
- Anderson J. D., Andrews P., Nough L., 1962. The Biosynthesis and Metabolism of Polyols. 2. The Metabolism of C¹⁴-labelled, d-glucose, d-glucuronic acid and d-glucitol (sorbitol) by plum leaves.— "Biochem. J.", 84, N 1, 140—146.
- Asal T., 1932. Untersuchungen über die Bedeutung des Mannits im Stoffwechsel einiger höheren Pflanzen.— "Jap. J. Bot.", 6, 63—101.
- Asal T., 1937. Untersuchungen über die Bedeutung des Mannits im Stoffwechsel einiger höheren Pflanzen.— "Jap. J. Bot.", 8, 343—366.
- Bidwell R. G. S., Ghosh N. R., 1962. Photosynthesis and metabolism in marine algae. IV. The fate of C¹⁴-mannitol in Fucus vesiculosus.— "Canad. J. Bot.", 40, 803—807.
- Calvin Ch., Taper C. D., 1971. Daily variation of sorbitol and related carbohydrates in Malus leaves.— "Canad. J. Bot.", 49, N 1, 173—177.
- Frankova T., Kolek J., 1967. The effect of mannitol on the oxygen consumption in plant tissues.— "Biol. plant Acad. scient bohemosl", 9 N 2, 81—85.
- Hutchinson A., Taper C. D., Towers G. H. N., 1959. Studies of phloridzin in Malus.— "Canad. J. Biochem. Physiol.", 37, 901—910.
- Jones J. K. N., 1962. Biogenesis of carbohydrates in wood.— "Pure and Applied Chemistry", 5, 21—35.

Komija Takaja, Shibata Shoyi, 1971. Polyols produced by the cultured phyco- and mycobionts of some *Romalina* species. — "Phytochem.", **10**, N 4, 695—699.

Lewis D. H., Smith D. C., 1967. Sugar alcohols (polyols) in fungi and green plants. I. Distribution, physiology and metabolism. — "New Phytologist", **66**, 143—184.

Liss M., Horwitz S. B., Kaplan N. O., 1962. d-mannitol 1-phosphate dehydrogenase and d-sorbitol 6-phosphate dehydrogenase in *Aerobacter aerogenes*. — "J. Biol. Chem.", **237**, N 4, 1342—1350.

Lötsch B., 1970. Lichtatmung und photosynthetische Primärreaktionen Ihr Verständnis aus der evolutionären Entstehung. — „Berl. Dtsch. bot. Ges.“, **83**, N 2, 41—54.

Marr A. G., Markus L., 1962. Kinetics of induction of mannitol dehydrogenase in *Azotobacter agilis*. — "Biochem. Biophys. Acta", **64**, N 1, 65—82.

Seybold S., 1968. Zum physiologischen Verhalten von Zuckeralkoholen in vegetativen Organen höherer Pflanzen. Diss., Dokt. Naturwiss. (Teshn. Hochschule). Univ. Struttgart.

Taper C. G., Liu P. S., 1969. Sorbitol occurrence in *Malus* leaves and fruits. — "Canad. J. Plant Sci.", **49**, 97—98.

Trip P., Nelson C. D., 1963. Biosynthesis of mannitol- C^{14} from $C^{14}O_2$ by detached leaves of white ash and lilac. — "Canad. J. Bot.", **41**, 1005—1010.

Trip P., Krotkov G., Nelson C. D., 1964. Metabolism of mannitol in higher plants. — "Amer. J. Bot.", **51**, 828—835.

Trip P., Nelson C. D., Krotkov G., 1965. Selective and preferential translocation of C^{14} -labeled sugars in White Ash and lilac. — "Plant Physiol.", **40**, N 4, 740—747.

Whetter J. M., Taper C. D., 1963. Note on the seasonal occurrence of sorbitol (d-glucitol) in buds and leaves of *Malus*. — "Canad. J. Bot.", **41**, 175—177.

Wolff J. B., Kaplan N. O., 1956. D-mannitol 1-phosphate dehydrogenase from *Escherichia coli*. — "J. Biol. Chem.", **218**, 849—869.

Zimmermann M. N., 1957. Translocation of organic substances in trees. I. Nature of the sugars in the sievetube exudate in trees. — "Plant Physiol.", **32**, 288—291.